

弯蕊开口箭中的新甾体配糖体

杨帆³, 沈平², 王一飞⁴, 张仁延³, 杨崇仁^{1*}

(1 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 2 沈阳药科大学天然药物化学教研室, 辽宁 沈阳 110015;
3 华东师范大学化学系, 上海 200062; 4 暨南大学生物工程研究所, 广东 广州 516032)

摘要: 从百合科植物弯蕊开口箭 (*Tupistra wattii* Hook .f.) 的根茎中分离得到 4 个新的甾体配糖体, 分别命名为弯蕊苷 (wattoside) B-E (1-4)。其中, 3 个为多羟基呋甾烷型配糖体, 另 1 个为强心苷。经化学降解和光谱分析, 其化学结构分别鉴定为: 22-O-甲基-25(R,S)-呋甾烷-1 β , 3 β , 4 β , 5 β , 22 ξ , 26 β -六醇-26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1); 22-O-甲基-26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-25(S)-呋甾烷-5-烯-1 β , 3 β , 22 ξ , 26 β -四醇-3-O-[O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1-4)]- β -D-半乳吡喃糖基(2); 22-O-甲基-25(S)-呋甾烷-1 β , 2 β , 3 β , 4 β , 5 β , 22, 26 β -七醇-26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(3)和夹竹桃苷元-3-O-[O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1-2)]- α -L-鼠李吡喃糖基。弯蕊苷 E 为开口箭属植物中首次分离到的强心苷。

关键词: 弯蕊开口箭; 甾体配糖体, 呋甾烷型皂苷; 强心苷

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253-2700(2001)03-0373-08

New Steroidal Glycosides from *Tupistra wattii*

YANG Fan³, SHEN Ping², WANG Yi-Fei⁴, ZHANG Ren-Yan³, YANG Chong-Ren¹

(1 Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;
2 Department of Natural Products Chemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang, 110015, China;
3 Department of Chemistry, East of China Normal University, Shanghai 200062, China;
4 Bioengineering Institute, Jinan University, Guangzhou, 516032, China)

Abstract: Four new steroidal glycosides named wattosides B-E (1-4) were isolated from the rhizomes of *Tupistra wattii*. Three of them possess the furostanol skeleton bearing multi-hydroxyl functions. Another one is a cardiac glycoside. The structures of new glycosides have been elucidated by spectroscopic and chemical methods as 22-O-methyl-25(R,S)-furost-1 β , 3 β , 4 β , 5 β , 22 ξ , 26 β -hexol-26-O- β -D-glucopyranoside (1); 22-O-methyl-26-O- β -D-glucopyranosyl-25(S)-furost-5-en-1 β , 3 β , 22 ξ , 26 β -tetrol-3-O-[O- β -D-glucopyranosyl(1-4)]- β -D-galactopyranoside (2); 22-O-methyl-25(S)-furost-1 β , 2 β , 3 β , 4 β , 5 β , 22 ξ , 26 β -heptol-26-O- β -D-glucopyranoside (3) and oleandrigenin-3-O-[O- β -D-glucopyranosyl(1-2)]- α -L-rhamnopyranoside (4).

* 通信联系人

收稿日期: 2000-10-18, 2001-04-19 接受发表

作者简介: 杨帆 (1968-) 男, 陕西人, 副教授, 主要从事有机合成, 天然产物化学, 离子液体化学的研究。

Key words : *Tupistra wattii* ; Steroidal glycosides ; Fucostanol and cardiac glycosides

百合科植物弯蕊开口箭 (*Tupistra wattii* Hook . f.) 分布于我国东南部及不丹、缅甸、印度等国。为云南省常用的民间药物, 用于治疗咽炎, 扁桃体炎, 支气管炎和膀胱炎, 以及外伤出血, 跌打损伤, 骨折和扭伤等 (吴征镒, 1991) 。我们曾报道从文山州产的该植物根茎中分离得到一个新甾体皂苷元——弯蕊开口箭苷元 A (wattigenin A) (王一飞等, 1995) 。本文继续报道从该植物中分离到的几个新的甾体配糖体。

结果与讨论

弯蕊开口箭新鲜根茎甲醇提取物的正丁醇部位经柱层析反复分离得到 4 个甾体配糖体, 命名为弯蕊苷 (wattoside) B - E (1 - 4) 。各化合物的结构鉴定如下。

弯蕊苷 B (wattoside B) (1) 为白色粉末, 与 Ehrlich 试剂呈阳性反应, 在 30% 丙酮中回流, 可转化为相应的羟基化产物, 用甲醇处理后又可还原, 由此推定应为 C - 27 呋甾烷型甾体皂苷 (Kawasake 等, 1974) 。1 的负离子 FAB - MS 显示准分子离子峰 m/z 675 [M ($C_{34}H_{58}O_{12}$) - H]⁻ 和失去 1 个六碳糖及 1 个甲基的碎片峰 m/z 481 [M - 162 - Me - H]⁻ 。其 IR 谱仅显示强羟基信号 (3360 cm^{-1}) 。1 的 ^{13}C NMR 谱具有 C - 27 呋甾烷型甾体皂苷骨架的显著特征, 苷元部分出现 1 个甲氧基信号 (δ 47.5) , 3 个与羟基相连的仲碳信号 (δ 68.2 , 71.2 , 73.9) 和 1 个叔羟基 (δ 78.6) 碳的信号, 表明甾元为 22 - OMe 的多羟基取代类型。 ^1H NMR 谱的高场区除在 δ 0.83 (18 - CH_3) , 1.58 (19 - CH_3) 和 3.25 (22 - OCH_3) 出现甾元上 3 个甲基的单峰信号外, 还分别在 δ 0.97 和 1.02 以及 δ 1.15 和 1.17 存在两对甲基的二重峰信号, 分别为苷元 C - 27 和 C - 21 位的甲基; 低场区可见一对糖的端基质子信号 (δ 4.84 , 4.86 ; d , J = 7.7 Hz) 。提示 1 可能为 C - 25 位 R 和 S 差向异构体的混合物。 ^{13}C NMR 谱出现分别归属于苷元 C - 21 (δ 16.4 , 17.0) C - 22 (δ 110.2 , 112.6) C - 25 (δ 34.4 , 34.6) C - 27 (δ 17.3 , 17.6) 和葡萄糖吡喃糖基 C - 1' (δ 104.9 , 105.0) 位的 5 对共振信号, 进一步证实 1 为差向异构体的混合物。将 1 用 β - 葡萄糖苷酶酶解, TLC 检出 D - 葡萄糖, HPLC 分离得到一对 C - 25 位 R 和 S 异构的多羟基甾体皂苷元。通过与文献对照, NMR 图谱分析, 分别鉴定为已知的凯替皂苷元 (kitigenin) (1a) 和 (25S) - 凯替皂苷元 [(25S) - kitigenin] (1b) 。后者又称为铃兰皂苷元 B (convallagenin B) (Tori 等, 1981 ; Kanmoto 等, 1994) 。以上表明, 1 的结构应为 22 - O - 甲基 - 25 (R , S) - 呋甾烷 - 1β , 3β , 4β , 5β , 22 ξ , 26 β - 六醇 - 26 - O - β - D - 葡萄糖吡喃糖苷。

弯蕊苷 C (wattoside C) (2) 与 Ehrlich 试剂呈阳性反应, 用 30% 丙酮回流处理, 得到相应的 22 - 羟基化产物 (2a) 。该产物的负离子 FAB - MS 显示准分子离子峰 m/z 933 [M ($C_{45}H_{74}O_{20}$) - H]⁻ 。2 用 β - 葡萄糖苷酶酶解后, 从酶解产物中分离得到 1 个次级苷 2b , TLC 检出 D - 葡萄糖。1 mol 盐酸完全酸水解反应产物经 TLC 检出葡萄糖及半乳糖 (2 : 1) , 苷元部分由 HPLC 分离得到皂苷元, 鉴定为新鲁斯可皂苷元 (neoruscogenin) (2c) (Agrawal , 1985) 。

次级苷 2b 为白色粉末, 负离子 FAB - MS 显示准分子离子峰 m/z 753 [M ($C_{39}H_{62}O_{14}$) - H]⁻ 。IR 显示强羟基信号; 与 2c 的 ^{13}C NMR 谱相比较, 2b 苷元上 C - 3 位的共振信号向

低场位移 7.0, C-2 和 C-4 位分别向高场位移 2.8 和 3.8, 其余的碳信号均基本相同, 表明糖链应连接在 C-3 位上。 ^1H NMR 谱在 δ 4.92 (1H, d, $J=7.6$ Hz) 和 5.27 (1H, d, $J=7.8$ Hz) 有两个 β -D-糖基的端基质子信号。糖链部分的 ^{13}C NMR 谱信号与我们过去从滇黄精 (*Polygonatum kingianum*) 中分离到的滇黄精苷 A (kingianoside A) 的糖链化学位移完全相同 (Li 等, 1992), 故推定 2b 的结构为新鲁斯可皂苷元-3-O-〔O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1-4)]- β -D-半乳吡喃糖苷。该次级苷为一新的甾体配糖体。

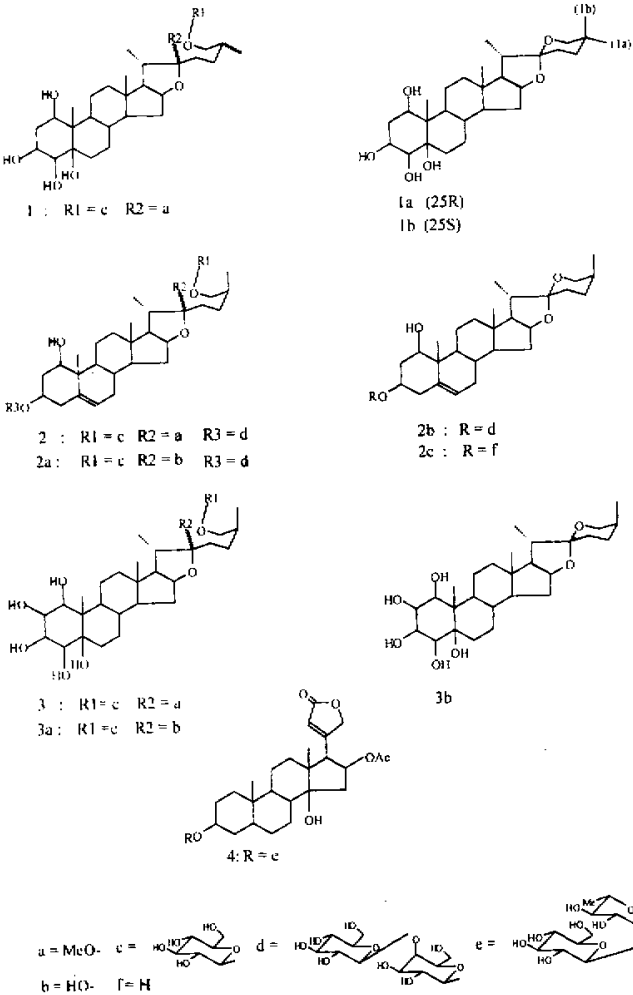
综合以上分析, 化合物 2 的结构鉴定为 22-O-甲基-26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-25(S)-呋甾烷-5-烯-1 β , 3 β , 22 ξ , 26 β -四醇-3-O-〔O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1-4)]- β -D-半乳吡喃糖苷。

弯蕊苷 D (wattoside D) (3) 同样与 Ehrlich 试剂呈阳性反应, 用 30% 丙酮回流处理, 亦得到相应的 22-羟基化产物 (3a)。该产物的负离子 FAB-MS 显示准分子离子峰 m/z 659 $[\text{M}(\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{O}_{13})-\text{H}]^-$, 和失去 1 个六碳糖的碎片峰 m/z 497 $[\text{M}-162-\text{H}]^-$ 。IR 显示强羟基信号 (3360 cm^{-1}); ^1H NMR 谱的低场区可见 1 个 β -D-糖基的端基质子信号 (δ 4.82, d, $J=7.7$ Hz); 其 ^{13}C NMR 谱的苷元部分与 1b 相比较, 仅 A 环因出现 5 个羟基碳的化学位移 (δ 78.3, 67.5, 75.7, 68.3, 78.0), 而有显著的区别, 其余的共振信号均很相似。用 β -葡萄糖苷酶酶解后, TLC 检出 D-葡萄糖, HPLC 分离得到苷元, 鉴定为潘托洛皂苷元 (pentologenin) (3b) (Kamamoto 等, 1994)。因此, 化合物 3 的结构应为 22-O-甲基-25(S)-呋甾烷-1 β , 2 β , 3 β , 4 β , 5 β , 22 ξ , 26 β -七醇-26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

弯蕊苷 E (wattoside E) (4) 为白色粉末。IR 除了显示很强的羟基信号 (3300 cm^{-1}) 外, 还有明显的羰基吸收信号 (1720 cm^{-1}); 负离子 FAB-MS 显示准分子离子峰 m/z 739 $[\text{M}(\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{O}_{15})-\text{H}]^-$ 。 ^{13}C NMR 谱化学位移提示 4 具有强心苷的基本骨架, 其中, 低场范围的 4 个碳信号 (δ 170.3, 76.3, 121.6, 174.2) 是强心苷苷元五元不饱和和内酯的共振信号, 分别归属为 C-20, C-21, C-22 和 C-23 (Yamauchi 等, 1990)。同时苷元部分还存在 1 个乙酰氧基的信号 (δ 20.7, 169.7)。另外, C-19 的化学位移出现在较低场 (δ 24.0), 表明其为 5 β -型强心苷 (Yamauchi 等, 1990)。化合物 4 苷元部分的 ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱化学位移与从夹竹桃科植物断肠花 (*Beaumontia breviflora*) 中分离得到的夹竹桃苷元- β -龙胆二糖基- β -D-加拿大麻糖苷 (oleandrogenin- β -gentiobiosyl- β -D-cymaroside) 苷元的数据一致, 证明苷元为夹竹桃苷元 (oleandrogenin) (Yamauchi 等, 1990)。

化合物 4 的 FAB-MS 还给出碎片离子峰 m/z 577 $[\text{M}-162-\text{H}]^-$ 和 430 $[\text{M}-162-145-\text{H}]^-$, 提示分子中存在由 1 个六碳糖和 1 个甲基五碳糖组成的糖链, 且六碳糖处于末端位置。 ^1H NMR 谱在 δ 5.34 (1H, br s) 和 5.23 (1H, d, $J=7.7$ Hz) 有两个糖的端基质子信号, ^{13}C NMR 谱有各一单元的 α -L-鼠李吡喃糖基和 β -D-葡萄糖吡喃糖基的共振信号, 端基碳信号分别出现在 δ 99.7 和 106.7 处, 且 β -D-葡萄糖吡喃糖基处于末端位置。 α -L-鼠李吡喃糖基的 C-2 位向低场位移至 δ 85.3, C-1 和 C-3 位分别向高场位移至 δ 99.7 和 72.4, 表明末端 β -D-葡萄糖吡喃糖基应连接在内侧 α -L-鼠李吡喃糖基的 C-2 位。而且糖链部分的 ^{13}C NMR 谱信号与卫矛科卫矛属植物 (*Euonymus sieboldianus*) 中分离到的卫矛苷 A (euonymoside A) 的糖链化学位移完全相同 (Baek 等, 1994)。因此, 化合物 4 的结构应为夹竹桃苷元-3-O-〔O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1-2)]- α -L-鼠李吡喃糖苷。

强心苷中的糖链组成多以 2, 6 - 二去氧糖或 2, 6 - 二去氧糖甲醚, 以及一些非常见的糖为特征。化合物 4 的糖链组成在强心苷中较为罕见, 从开口箭属植物中分离到强心苷尚属首次, 这对于进一步阐明弯蕊开口箭的药理作用和讨论开口箭属植物的系统分类均有一定的意义。



实验部分

旋光仪为 J-20C polarimeter。UV 和 IR 谱分别用 Shimadzu UV-210A 和 IR-450 光谱仪测定。¹³C 和 ¹H NMR 谱用 Bruker Spectrospin AM-400 光谱仪, TMS 为内标测定。FAB-MS 谱用 VG Auto Spec 质谱仪测定。柱层析分离使用硅胶 H, Sephadex LH-20 和 Licroprep Rp-18 (40-63 m, Merker) 完成。制备性 HPLC 用 Waters 501 仪。TLC 用 GF254 薄层层析

板 (0.2 mm, Merker), 10% H_2SO_4 乙醇溶液喷洒后加热显色。

弯蕊开口箭根茎样品采于云南文山县, 由李恒教授鉴定, 标本存放于中国科学院昆明植物研究所标本室。

新鲜根茎 (2.5 kg) 用甲醇加热回流提取, 减压浓缩除去溶剂, 得到棕色甲醇提取物 (750 g), 将其悬浮于水中, 先后用氯仿和正丁醇萃取。正丁醇萃取部分 (135g) 通过 D-101 大孔树脂柱, 收集 80% MeOH 洗脱部分, 然后再经过反复硅胶柱层析、Sephadex LH-20 和 Rp-18 反相柱层析分离, 得到化合物 1~4。

弯蕊苷 B (wattoside B) (1): 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{18} - 18.7^\circ$ (MeOH, c, 0.68)。FAB-MS (neg.): m/z 657 $[\text{M}(\text{C}_{34}\text{H}_{57}\text{O}_{12})-\text{H}]^-$, 481 $[\text{M}-\text{H}-\text{Glc}]^-$ 。 ^1H NMR (pyridine- d_5): δ 0.83 (3H, s, H-18), 1.58 (3H, s, H-19), 1.15, 1.17 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-21), 0.97, 1.02 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-27), 2.24 (1H, m, H-20), 4.84, 4.86 (1H, d, $J=7.7$ Hz, 26-O-Glc H-1), 4.97 (1H, m, H-16)。 ^{13}C NMR 化学位移见 Table 1。

酶解反应: 化合物 1 (100 mg) 与 β -葡萄糖苷酶 (100 mg) 在羧酸盐缓冲溶液中 (2 mL, pH 4.5), 37°C 条件下孵化 24 h。反应结束后过 D-101 大孔树脂柱, 80% MeOH 洗脱部分用 HPLC 纯化得到苷元 1a 和 1b, 通过对照化合物的 ^{13}C NMR 谱数据, 确定苷元 1a 和 1b 分别为凯替皂苷元 (kitigenin) 和铃兰皂苷元 B (convallagenin B)。

弯蕊苷 C (wattoside C) (2): 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 44.3^\circ$ (MeOH, c, 0.82)。FAB-MS (neg.): m/z 947 $[\text{M}(\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{O}_{20})-\text{H}]^-$ 。 ^1H NMR (pyridine- d_5): δ 0.88 (3H, s, H-18), 1.20 (3H, s, H-19), 1.12 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-21), 1.04 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-27)。 ^{13}C NMR 化学位移见 Table 1。

转化反应: 化合物 2 (20 mg) 用 30% 丙酮 (100 mL) 回流 24 h, 得到 22-OH 产物 (2a)。

化合物 2a: FAB-MS (neg.): m/z 933 $[\text{M}(\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{O}_{20})-\text{H}]^-$ 。 ^{13}C NMR 化学位移见 Table 1。

酶解反应: 化合物 2 (20 mg) 与化合物 1 同样处理, 得到次级苷 2b。

化合物 2b: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 62.4^\circ$ (pyridine, c, 0.19)。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3400, 2920, 1650, 1360, 980, 925, 880, 840 (intensity 880 < 925, 25 (s) - spiroketal)。FAB-MS (neg.): m/z 753 $[\text{M}(\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{O}_{14})-\text{H}]^-$, 591 $[\text{M}-\text{H}-\text{Glc}]^-$ 。 ^1H NMR (pyridine- d_5): δ 0.88 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.67 (3H, d, $J=5.4$ Hz, H-27), 4.79 (1H, d, $J=7.7$ Hz, 26-O-Glc H-1), 4.93 (1H, d, $J=7.7$ Hz, Gal H-1), 5.23 (1H, d, $J=7.8$ Hz, Glu H-1)。 ^{13}C NMR 化学位移见 Table 1。

酸水解反应: 化合物 2 (20 mg) 在 1 mol 盐酸中完全酸水解, 100°C 加热 6 h, 反应液经 HPLC 分离得到苷元 2c, 通过对照化合物的 ^{13}C NMR 谱数据, 确定苷元为新鲁斯可皂苷元, TLC 鉴定糖组成为 D-葡萄糖和 D-半乳糖 (2:1)。

表 1 相关化合物与文献中甙元的¹³C NMR 数据
Table 1 ¹³C NMR data of saponins and sapogenins

position	1	1a	1b	k	C	2	2a	2b	2c	N	3	3a	3b	P
1	73.9	73.8	74.0	73.6	73.6	78.5	78.5	78.5	78.5	78.2	78.3	78.3	78.3	78.2
2	33.5	33.5	33.6	33.3	33.3	41.2	41.1	41.2	44.2	44.0	67.5	67.5	67.5	67.5
3	71.2	71.3	71.4	71.1	71.1	75.6	75.3	75.2	68.6	68.2	75.7	75.7	75.7	75.7
4	68.2	68.2	68.3	68.0	68.0	39.8	39.8	39.8	43.9	43.6	68.3	68.3	68.3	68.3
5	78.6	78.5	78.7	78.3	78.3	139.4	139.4	139.4	140.7	140.3	78.1	78.0	78.0	78.0
6	30.5	30.4	30.6	30.4	30.4	125.1	125.1	125.1	124.1	124.3	30.4	30.4	30.4	30.4
7	28.6	28.6	28.6	28.5	28.5	32.8	32.4	32.5	34.0	33.1	28.5	28.5	28.5	28.4
8	34.9	35.2	35.2	35.0	35.0	33.0	33.0	33.0	32.4	32.4	35.0	34.9	34.9	34.9
9	45.5	45.5	46.0	45.4	45.4	51.4	51.4	51.4	51.6	51.4	45.5	45.5	45.5	45.4
10	46.0	45.9	45.6	45.7	45.7	43.7	43.7	43.7	44.1	43.6	45.2	45.2	45.2	45.1
11	21.6	21.6	21.6	21.4	21.4	24.3	24.3	24.2	24.5	24.3	21.7	21.7	21.7	21.7
12	40.2	40.2	40.3	40.1	40.1	40.5	40.6	40.3	41.0	40.7	40.2	40.2	40.2	40.1
13	41.2	40.8	40.9	40.7	40.7	40.6	40.6	40.6	40.2	40.3	41.1	41.0	41.0	40.7
14	56.4	56.4	56.4	56.3	56.3	56.9	56.9	57.0	57.1	57.0	56.3	56.2	56.3	56.3
15	32.6	32.3	32.4	32.2	32.2	32.4	32.4	32.4	32.4	32.5	32.5	32.5	32.5	32.2
16	81.5	81.2	81.4	81.1	81.2	81.4	81.2	81.2	81.6	81.2	81.3	81.1	81.1	81.1
17	64.0	63.2	63.0	63.0	62.9	64.6	64.2	63.3	63.5	63.1	64.0	64.0	64.0	63.1
18	17.0	16.7	16.5	16.6	16.6	16.8	16.8	16.6	17.2	16.7	16.8	16.7	16.7	16.6
19	13.9	13.8	14.0	13.8	15.0	13.8	13.8	13.8	14.8	14.0	13.9	13.8	13.9	13.8
20	40.9	42.1	42.7	41.6	43.0	40.8	40.8	42.0	43.1	42.6	40.8	40.7	42.0	42.0
21	16.4	13.9	14.8	14.4	13.8	16.5	16.5	14.9	14.9	15.0	16.4	16.4	15.0	15.0
22	17.0 110.0 112.6	109.5	110.0	109.1	109.9	112.8	110.8	109.4	109.9	109.8	112.7	110.7	109.3	109.3
22 - O - Me	47.5					47.6					47.4			
23	30.9	31.9	26.6	31.4	27.2	30.2	37.2	26.5	26.6	26.5	30.8	37.2	31.8	31.8
24	28.3	29.3	26.6	28.8	26.5	28.3	28.4	26.3	26.9	26.3	28.4	28.5	29.2	29.3
25	34.4 34.6	30.6	27.7	30.3	27.7	34.5	34.5	27.6	27.5	27.6	34.5	34.4	30.6	30.6
26	75.4	67.0	65.4	66.8	65.1	75.5	75.5	65.2	65.3	65.2	75.2	75.2	66.8	66.9
27	17.3 17.6	17.4	16.8	17.1	16.0	17.5	17.5	16.4	17.0	16.4	17.5	17.5	17.4	17.3
26 - O - Glc - 1	104.9					105.1	105.1				105.1	105.1		
105.0														
2	75.3					75.5	75.3				75.2	75.5		
3	78.4					78.6	78.4				78.4	78.6		
4	71.5					71.9	71.2				71.8	71.9		
5	78.4					78.5	78.6				78.6	78.5		
6	63.0					63.0	63.0				63.0	63.0		
3 - O - Gal - 1'						103.1	103.1	103.1						
2'						73.5	73.5	73.4						
3'						75.5	75.5	75.5						
4'						79.9	79.9	79.9						
5'						75.9	75.9	75.9						
6'						60.9	61.0	61.0						
Glc - 1''						107.1	107.1	107.1						
2''						75.2	75.3	75.3						
3''						78.7	78.7	78.7						
4''						72.4	72.4	72.4						
5''						78.5	78.5	78.5						
6''						63.2	63.2	63.2						

K kitigenin , C convallagenin B , N neuruscogenin , P pentologenin

弯蕊苷 D (wattoside D) (3): 白色粉末。[$\alpha_D^{20} - 45.7^\circ$ (MeOH, c, 0.26)]. FAB-MS (neg.): m/z 673 [M (C₃₄H₅₇O₁₃) - H]⁻, 511 [M - Glc - H]⁻. ¹H NMR (pyridine - d₅): δ 0.90 (3H, s, H-18), 1.63 (3H, s, H-19), 1.30 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 0.99 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 4.80 (1H, d, J = 7.8 Hz, 26-O-Glc H-1). ¹³C NMR 化学位移见 Table 1。

转化反应: 化合物 3 (20 mg) 用 30% 丙酮 (100 mL) 回流 24 h, 得到 22-OH 产物 (3a)。

化合物 3a: FAB-MS (neg.): m/z 659 [M (C₃₃H₅₅O₁₃) - H]⁻, ¹³C NMR 化学位移见 Table 1。

酶解反应: 化合物 3 (40 mg) 与化合物 1 同样处理, 得到 3b, 通过对照化合物的 ¹³C NMR 谱数据, 确定苷元为潘托洛皂苷元 (3b), TLC 检出 D-葡萄糖。

弯蕊苷 E (wattoside E) (4): 白色粉末。[$\alpha_D^{20} - 39.9^\circ$ (MeOH, c, 0.57)]. IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 2900, 1720, 1600, 1430, 1365, 1235, 1042 (br). FAB-MS (neg.): m/z 739 [M (C₃₇H₅₆O₁₅) - H]⁻, 511 [M - Glc - H]⁻, 431 [M - Glc - Rha - H]⁻. ¹H NMR (pyridine - d₅) δ 0.84 (3H, s, H-18), 1.08 (3H, s, H-19), 1.84 (3H, s, OAc-CH₃), 3.39 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-17), 5.23 (1H, dd, J = 1.5, 18.3 Hz, H-21), 5.68 (1H, td, J = 9.4, 2.1 Hz, H-16), 6.34 (1H, brs, H-22), 5.34 (1H, brs, H-1'), 5.23 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1''), ¹³C NMR (pyridine - d₅): δ 30.3 (C-1), 27.1 (C-2), 72.8 (C-3), 31.0 (C-4), 37.1 (C-5), 26.9 (C-6), 21.2 (C-7), 42.0 (C-8), 35.8 (C-9), 35.5 (C-10), 21.7 (C-11), 39.1 (C-12), 50.6 (C-13), 83.5 (C-14), 41.3 (C-15), 75.0 (C-16), 56.9 (C-17), 16.4 (C-18), 24.0 (C-19), 170.3 (C-20), 76.3 (C-21), 121.6 (C-22), 174.2 (C-23), 169.7, 20.7 (OAc); Rha: 99.7 (C-1'), 85.3 (C-2'), 72.4 (C-3'), 72.6 (C-4'), 68.4 (C-5'), 18.5 (C-6'); Glc: 106.7 (C-1''), 76.5 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.8 (C-6'')。

致谢: 本文承昆明植物所植物化学研究室仪器组在 NMR, IR, 和 MS 测定方面给予的帮助。

【参考文献】

- 王一飞, 李兴从, 刘玉青等, 1995. 弯蕊开口箭中一个新的甾体皂甙元 [J]. 云南植物研究, 17 (3): 341
- 吴征镒, 1991. 新华本草纲要 II [M]. 上海: 上海科技出版社, 562
- Agrawal P K, Jain D C C, Gupta R K, 1985. Carbon-13 NMR spectroscopy of steroidal sapogenins and steroidal saponins [J]. *Phytochemistry*, 24 (11): 479—2496
- Baek N I, et al, 1994. Euonymoside A: A new cytotoxic cardenolide glycoside from the bark of *Euonymus sieboldianus* [J]. *Planta Med*, 60: 26—29
- Kanmoto T, Mimaaki Y, Sashida Y, 1994. Steroidal constituents from the underground parts of *Reineckea carnea* and their inhibitory activity on cAMP phosphodiesterase [J]. *Chem Pharm Bull*, 42 (4): 926—931
- Kawasaki T, Komori T, Miyahara K, 1974. Furostanol bisglycosides corresponding to dioscin and gracillin [J]. *Chem Pharm Bull*, 22

(9): 2164—2175

Li X - C , Yang C - R , Ichikawa M , 1992. Steroid saponins from *Polygonatum Kingianum* [J]. *Phytochemistry* , **31** (10) : 3559—3563

Tori K , Seo S , Terui Y , 1981. Carbon - 13 NMR Spectra of 5 β - steroidal saponins. Reassignment of the F - ring carbon signals of (25s) - spirostans [J]. *Tetrahedron Letters* , **22** (25) : 2405—2408

Yamauch T , Abe F , Santisuk T , 1990. Cardiac glycosides of *Beaumontia brevittuba* and *B. murtonii* [J]. *Phytochemistry* , **29** (6) : 1961—1965

× × × × × × × × × ×

欢迎订阅 2002 年《中草药》杂志

《中草药》杂志是由国家药品监督管理局主管、中草药信息中心站和国家药品监督管理局天津药物研究院主办的国家级期刊，月刊，国内外公开发行。

本刊创刊于 1970 年 1 月，1992 年荣获国家科委、中共中央宣传部、国家新闻出版署组织的全国优秀科技期刊评比一等奖；1997 年荣获第二届全国优秀科技期刊评比二等奖；1991 年荣获国家医药管理局医药情况成果一等奖；1990 年、1993 年、1995 年和 1997 年连续四次荣获天津市优秀期刊奖。经天津市自然科学期刊评估委员会评估，本刊分别被评为天津市 1995 年，1997 年和 1999 年一级期刊。北京高校图书馆馆刊工作研究会、北京大学图书馆 1992 年在我国首次调研编制的《中文核心期刊要目总览》（北京大学出版社出版）中，本刊被确认为全国中文核心期刊，1996 年，1999 年，2000 年再次被确认。本刊为 1992 年~1993 年中国自然科学核心期刊，位居 300 种核心期刊第 24 位，为中药学期刊之首，药学类核心期刊第 3 位。从 1994 年起，中国科技信息研究所信息分析中心每年出版“中国科技论文统计与分析”中列出全国约 1300 余种科技期刊中论文被引用次数最多的 100 种期刊，6 年来本刊一直名列前 20 名。同时，本刊多年来一直入选“CA 千种表”。

经中国科学文献计量评价研究中心和中国学术期刊（光盘版）编委会认定，《中草药》杂志为“中国科学引文数据库来源期刊”和“中国学术期刊综合评价数据库来源期刊”，并由《中国期刊网》和《中国学术期刊（光盘版）》全文收录。

本刊主要报道中草药化学成分；药剂工艺、生药炮制、产品质量、检验方法；药理实验和临床观察；药用动、植物的饲养、栽培、药材资源调查等方面的研究论文，并辟有综述、短文、新药开发纵谈、新产品、企业介绍、学术动态和信息等栏目。科研论文附英文摘要或以英文刊登。承蒙国内广大作者、读者的厚爱 and 大力支持，本刊稿源十分丰富，为了缩短出版周期，增加信息量，本刊以 2001 年第 1 期起由原大 16 开，每期 80 页扩版为大 16 开 96 页，定价 14.80 元。

欢迎广大作者踊跃投稿，欢迎广大读者订阅，欢迎与中外制药企业合作，宣传推广、刊登广告。

国内邮发代号 6—77 国外代号：M221

请到当地邮局订阅

编辑部地址：天津市南开鞍山道 308 号

邮编：300193 电话：(022) 27474913 传真：(022) 23006821